

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2679586号

(45)発行日 平成9年(1997)11月19日

(24)登録日 平成9年(1997)8月1日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/18			C 0 8 G 65/18	
59/40			59/40	
65/22			65/22	

請求項の数1(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-223820	(73)特許権者	000003034 東亜合成株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成5年(1993)8月17日	(72)発明者	佐々木 裕 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究 所内
(65)公開番号	特開平7-53711	(72)発明者	木村 次雄 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究 所内
(43)公開日	平成7年(1995)2月28日	審査官	大熊 幸治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物及び活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、且つ基材との密着性に優れた硬化物を与える活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】活性エネルギー線硬化技術は、その速い硬化速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業

性、極めて低いエネルギー必要量等の種々の特性から、木材のコーティング、金属塗装及び印刷等の種々の産業において、極めて重要になっている。この分野における初期の開発においては、多官能性アクリレート及び不飽和ポリエステル等を対象とした活性エネルギー線開始ラジカル重合に研究が集中しており、今日でも、これらの材料は依然として大量に使用されている。現在においても、これらの研究の大部分は活性エネルギー線開始ラジカル重合に向けられているが、光開始イオン重合も多く10の応用分野でかなり有望であることも十分に認められている。特に光開始カチオン重合は、多種多様なモノマーの重合によって様々な化学的および物理的特性を実現させる可能性に富むため、魅力あるものである。更に、光開始カチオン重合は、酸素によって重合が阻害されない10ので、不活性雰囲気下で実施する必要がなく、空気中で

速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を有する。今日まで、光開始カチオン重合技術の開発は、3員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシ樹脂及びビニルエーテル化合物という2種類のモノマーに集中していた。特に、光硬化性エポキシ樹脂は、接着性に優れ、その硬化膜が硬度、引張強度及び伸びに優れ、耐熱性が高く、耐薬品性が良好である等の諸物性に優れることが知られている。しかしながら、従来の光硬化性エポキシ樹脂には、光硬化速度が比較的遅いという欠陥があり、このため、速やかな光硬化が必要な紙又はプラスチックのコーティングのような用途には使用することが出来なかった。従って、エポキシ樹脂の特性を生かしながら、硬化速度を向上させることが熱望されてきた。さらに、これらのエポキシ樹脂は粘度が高いものが多く、このため反応性希釈剤として単官能エポキシ樹脂等を配合することにより粘度を低下させる方法が試みられているが、粘度を実用的な粘度、即ち5000 cpsにしようとする、硬化速度がより一層低下してしまうという問題を有するものであった。近年、4員環環状エーテルであるオキセタン環を重合性官能基として複数個有する多官能オキセタンモノマーは、対応する多官能エポキシドと同等、あるいは、それ以上の光硬化性を有することが報告されており（ジャーナル オブ マクロモレキュラー サイエンス、A29巻、10号、915頁、1992年、同A30巻、2&3号、173頁、1993年、同A30巻、2&3号、189頁、1993年）、多官能オキセタンモノマーを主成分とする光硬化型組成物が速い硬化性を有するものとして提案されている（特願平5-49907号）。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の多官能オキセタンモノマーを用いた場合の硬化速度は、エポキシ樹脂と比較して速いものの、アクリル系の活性エネルギー線ラジカル重合との比較では、依然として遥かに遅いものである。このため、オキシラン環やオキセタン環の様な環状エーテルを重合性基とする光硬化型樹脂は、良好な耐熱性、接着性および耐薬品性を有しているが、速やかな光硬化が必要な用途には応用することが困難であった。本発明の目的は、上記問題点を解決する組成物、即ち短時間の光照射により重合し、広範囲の粘度領域において速やかな硬化性を有し、形成する硬化物が良好な接着性を有し、硬度、引張強度、伸び、耐熱性及び耐薬品性に優れている、活性エネルギー線硬化型組成物を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、こうした現状に鑑み鋭意検討した結果、分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物、及び分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物が、硬化物の良好な諸特性を維持する上、用い

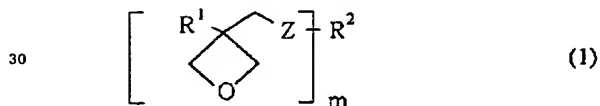
たオキセタン環を有する化合物に比較して、より速い硬化性を有することを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物及び活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物に関するものである。本発明の組成物は、従来のエポキシ樹脂を用いた活性エネルギー線硬化型組成物が有していた、耐熱性が高く、接着性に優れ、耐薬品性が良好なコーティングが得られるという特性を維持しつつ、速い硬化が要求される用途にも対応できる高い硬化性を有しており、さらに低粘度にあっても速硬化性を有することを特長とするものである。又、本発明の組成物は、オキシラン環を有する化合物と、これよりも一般的に硬化速度が大きいオキセタン環を有する化合物からなるが、組成物としての硬化速度は、用いたオキセタン環を有する化合物自体の硬化速度と同等ないしそれ以上の優れたものとするものの可能であり、このような卓越した硬化速度をもたらす得ることは誠に意外である。以下に本発明を詳細に説明する。

【0005】○分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物

本発明において、分子中に2個以上のオキセタン環を有する化合物（以下化合物Aという）としては、種々のものが使用でき、好ましい化合物としては、下記式（1）で表わされる化合物を挙げることができる。

#### 【0006】

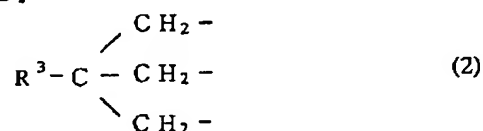
##### 【化1】



【0007】ここで、式（1）において、mは2、3又は4であり、Zは酸素又は硫黄である。R<sup>1</sup>は水素、フッ素、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基又はフリル基である。R<sup>2</sup>は、例えば下式（2）で示される炭素数1～12の線形又は分枝アルキレン基、線形或いは分枝ポリ（アルキレンオキシ）基である。

#### 【0008】

##### 【化2】



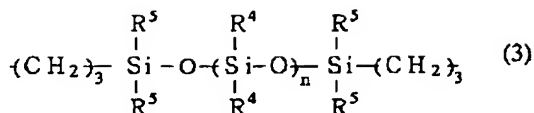
上記式（2）において、R<sup>3</sup>はメチル基、エチル基又はプロピル基等の低級アルキル基である。

【0009】又R<sup>2</sup>は、下記（3）、（4）及び（5）からなる群から選択される多価基でもあり得る。

5

【0010】

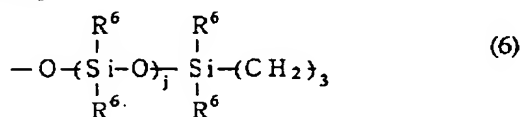
【化3】



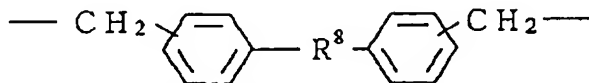
【0011】式(3)において、nは0~2000の整数である。R<sup>4</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~10個のアルキル基及び下記(6)から成る群から選択される基である。

【0012】

【化4】



【0013】式(6)において、jは0又は1~100\*



【0017】式(5)において、R<sup>8</sup>は酸素、硫黄、N H、SO、SO<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>である。本発明では、上記式(1)において、R<sup>1</sup>が低級アルキル基のものが好ましく、エチル基のものがより好ましい。R<sup>2</sup>としては、式(4)においてR<sup>7</sup>が水素原子である基、ヘキサメチレン基、式(2)に※

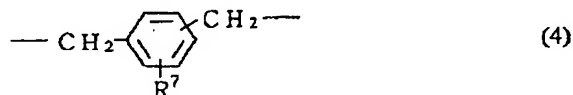
(3)

6

\*の整数であり、R<sup>6</sup>は1~10個の炭素原子を有するアルキルである。R<sup>5</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~10のアルキル基である。

【0014】

【化5】



【0015】式(4)において、R<sup>7</sup>は、水素、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数1~10個のアルキル基、炭素数1~10個のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシレート基又はカルボキシル基である。

【0016】

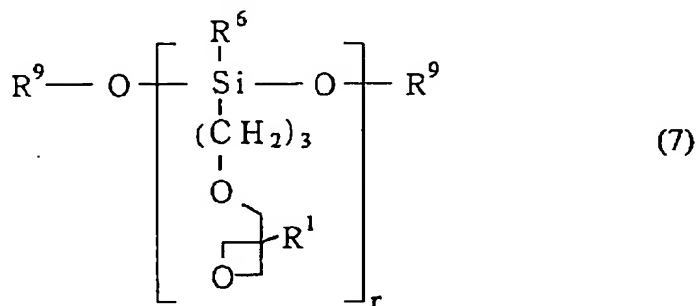
【化6】

(5)

※においてR<sup>3</sup>がエチル基のものが好ましい。又、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は好ましくはメチルである。Zは好ましくは酸素である。化合物Aの他の好ましい具体例としては、式(7)及び式(8)の化合物を挙げることができる。

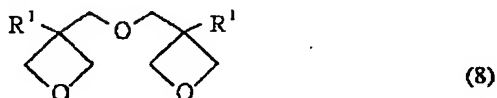
【0018】

【化7】



【0019】

【化8】



【0020】式(7)において、rは25~200の整数であり、R<sup>9</sup>は炭素数1~4のアルキル基又はトリアルキルシリル基である。

【0021】本発明では、上記化合物Aの2種類以上を併用することができる。

【0022】○分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物

本発明で用いる分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物(以下化合物Bという)は、分子中に1個以上

の下式で示されるオキシラン環

【0023】

【化9】



【0024】を有する化合物であり、通常、エポキシ樹脂として用いられているものであれば、モノマー、オリゴマー又はポリマーいずれも使用可能である。化合物Bの具体例としては、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。尚、以下エポキシ樹脂とは、モノマー、オリゴマー又はポリマーを意味する。芳香族エポキシ樹脂として好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキシサイド付加体とエピク

ロルヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。脂環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等が挙げられる。脂肪族エポキシ樹脂の好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド等が挙げられる。さらに、これらの化合物の他に、分子内に1個のオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾ\*

\*ール又はこれらのアルキレンオキサイド付加体のモノグリシジルエーテル等も用いることができる。

【0025】本発明では、上記化合物Bの2種類以上を併用することができる。

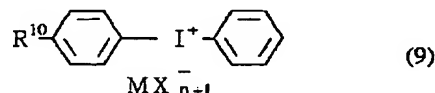
【0026】○活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物（以下化合物Cという）としては、従来公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることができる。

10 これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光重合開始剤を下に示す。

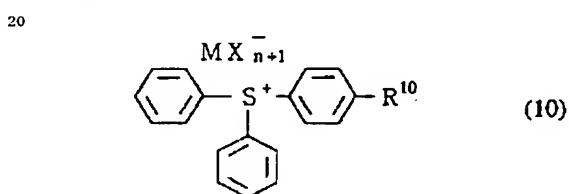
【0027】

【化10】



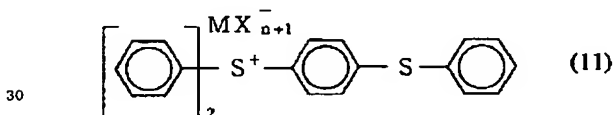
【0028】

【化11】



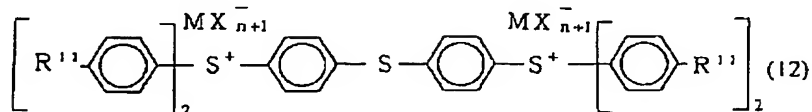
【0029】

【化12】



【0030】

【化13】



【0031】式中、R<sup>10</sup>は水素、炭素数1~18の様々な長さのアルキル基、又は炭素数1~18のアルコキシ基等であり、Mは金属好ましくはアンチモンであり、Xはハロゲン好ましくはフッ素であり、nは金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は5である。R<sup>11</sup>は、水素、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基であり、好ましくはヒドロキシエトキシ基である。

【0032】○その他の成分

本発明の組成物には、上記必須成分の他、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

【0033】又、可視光により本発明の組成物を硬化さ

せる場合、或いは紫外線により硬化させる場合に硬化性をより一層改良する目的で、化合物Cに加えて光増感剤を配合することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤は、クリベロがアドバンスドインポリマーサイエンス [Adv. in Polymer Sci., 62, 1 (1984)] で開示している化合物を用いることが可能である。例としては、ピレン、ペリレン、アクリジノオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びベンゾフラビンがある。

【0034】○製造方法

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法としては、上記化合物A、B及びCを常法に従い混合すれば

よい。ここで、化合物Aは、組成物中の化合物Aと化合物Bの合計量100重量部に対して5～80重量部配合することが好ましい。化合物Aの配合量が5重量部に満たない場合は、組成物の低粘度化が不十分となり、他方80重量部を越える場合は硬化性が十分なものでなくなる。又、化合物Cは、化合物Aと化合物Bの合計量100重量部に対して、0.01～20重量部配合することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量部である。配合量が0.01重量部に満たない場合は、組成物を十分に硬化させることができず、又20重量部を越える場合には、光透過性が不良となり、均一な硬化ができなくなる場合がある。化合物Aと化合物Bの具体的な個々の配合比は、上記範囲内において要求される組成物の粘度、硬化物の硬度等の諸物性を配慮して決定すればよい。

#### 【0035】○使用方法

本発明の速い硬化性を示す組成物は、紫外線、X線又は電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、容易に硬化する。紫外線を照射する場合には、様々な光源を使用することができ、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステンハロゲン複写ランプおよび周囲の日光からの照射光により硬化させることができる。紫外線の照射強度は、少なくとも0.01ワット平方センチである。硬化を例えば紙または金属コーティングラインで連続的に行う場合には、1～20秒以内に組成物を硬化を行うことができるように照射速度を設定することが好ましい。電子線により硬化させる場合には、通常300eVの以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1Mrad～5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0036】本発明の組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンクリートおよびセラミック等の基材に適用することができる。

【0037】本発明の組成物の用途としては、例えば、保護、装飾および絶縁用コーティング、封止剤、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等が挙げられる。

#### 【0038】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。尚、下記式(13)及び(14)で示される化合物以外の化合物A、例えば式(1)においてmが3であり、Zが酸素原子であり、R<sup>1</sup>が低級アルキル好ましくはエチル基であり、R<sup>2</sup>が式(2)で示される多官能基であり且つR<sup>3</sup>が低級アルキル好ましくはエチル基である化合物、又は式(8)において、R<sup>1</sup>が低級アルキル好ましくはエチル基である化合物を配合した組成物も有用である。

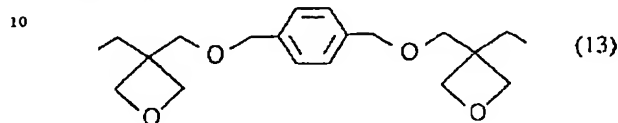
(5)

#### 【0039】実施例1

化合物Aとして下記式の化合物(13)を75部(重量部、以下同じ)、化合物BとしてビスフェノールAジグリシジルエーテルを25部混合した組成物に、化合物Cとしてジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートを2.5部添加混合して、活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。

#### 【0040】

#### 【化14】



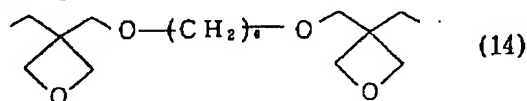
【0041】得られた組成物の粘度は、B型粘度計を用いて、25℃で測定した。又、該組成物を鋼板に約20ミクロンになるように塗布した後、80w/cmの集光型高圧水銀灯を設置したコンベアタイプの紫外線照射装置(ランプ高さ=10cm、照射強度:310mW/cm<sup>2</sup>、76mJ/cm<sup>2</sup>)を用いて、コンベアスピードを変化させ、表面から粘りのなくなる最大のスピードを測定し、これを硬化性とした。得られた硬化物について、クロスカット後テープ剥離して密着性を評価し、又、JIS K5400に従い鉛筆硬度を測定した。ガラス板に上PETフィルムをのせ、さらにこの上にダンベル形の穴をくり抜いた厚さ1mmのゴムシートをのせた。ダンベル形の穴に組成物を流し込んだ後、この上にPETフィルム及びガラスをのせた。これに60w/cmの散乱光型の紫外線照射装置(ランプ高さ=25cm)を用いて、表面及び裏面に3分間づつ紫外線照射した。この後ガラス板及びPETフィルムを取り除き、ダンベル形の硬化物の表面及び裏面に3分間づつ紫外線を照射した。得られた硬化物について、JIS K6301に従い引張強度及び伸びを測定した。

#### 【0042】実施例2～11

化合物Aとして前記化合物(13)又は下記式の化合物(14)を、化合物BとしてビスフェノールAジグリシジルエーテル又は3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、をそれぞれ表1に示した組成比で使用し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物について実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1及び表2に示す。尚、表1において、PAGEは、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ECECCは、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートを意味する。

#### 【0043】

#### 【化15】



【0044】

\* \* 【表1】

実施例	化合物A〔部〕	化合物B〔部〕	粘度(cps/25℃)
1	化合物(13) 〔75〕	PAGE〔25〕	148
2	同上〔50〕	同上〔50〕	538
3	同上〔25〕	同上〔75〕	2360
4	同上〔50〕	ECECC〔50〕	161
5	同上〔25〕	同上〔75〕	273
6	化合物(14) 〔75〕	PAGE〔25〕	32
7	同上〔50〕	同上〔50〕	122
8	同上〔25〕	同上〔75〕	768
9	同上〔10〕	同上〔90〕	4300
10	同上〔50〕	ECECC〔50〕	50
11	同上〔25〕	同上〔75〕	130

【0045】

30 【表2】

実施例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
1	20	○	H	430	5以下
2	40以上	○	2H	576	5以下
3	40以上	○	H	454	5以下
4	40以上	○	H	457	5以下
5	40以上	○	2H	589	5以下
6	6	○	2B	263	5以下
7	8	○	B	287	5以下
8	10	○	H	525	5以下
9	20	○	H	711	5以下
10	40以上	○	H	460	5以下
11	40以上	○	2H	670	5以下

【0046】比較例1及び2

\* 3及び表4に示す。

表3に示す様に、前記化合物(13)単独で使用し、実施

【0047】

例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物 30

【表3】

について実施例1と同様に評価を行った。その結果を表\*

比較例	化合物A〔部〕	化合物B〔部〕	粘度(cps/25℃)
1	化合物(13) [100]	0	65

【0048】

※ ※ 【表4】

比較例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
1	4以下	測定不能	測定不能	232	5以下

【0049】比較例2～6

表5に示す様に化合物B単独又は化合物B混合物を使用し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物について実施例1と同様に評価を行った。その結

50

果を表5及び表6に示す。尚、表5において、PAGEは、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、HGAは、ヘキシルジグリシジルエーテル、ECECCは、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポ

キシシクロヘキシルカルボキシレートを意味する。

\*【表5】

【0050】

\*

比較例	化 合 物 B 【部】		粘度(cps/25℃)
2	PAGE【100】	0	14000
3	同上【75】	HGA【25】	653
4	同上【50】	同上【50】	134
5	同上【25】	同上【75】	28
6	ECECC【100】	0	412

【0051】

※ ※【表6】

比較例	硬化性 (m/min)	密着性	鉛筆硬度	引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
2	8	○	H	770	5以下
3	4以下	測定不能	測定不能	521	5以下
4	4以下	測定不能	測定不能	394	5以下
5	4以下	測定不能	測定不能	243	5以下
6	15	○	2H	801	5以下

【0052】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線照射により速硬化し、かつ基材との密着性に優れ、さらにその硬化物は諸物性が良好であるため、保護、装飾及び絶縁用コ

ーティング、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等の種々の用途に使用することができ、産業界に与える影響は大である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特公 昭47-23194 (JP, B1)

H. SASAKI, J. V. CRIVELLO, "THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND PHOTO-INITIATED CATIONIC POLYMERIZATION OF DIFUNCTIONAL OXETANES", JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE-PURE AND APPLIED CHEMISTRY, (1992) A29 (10), 915-930

J. V. CRIVELLO, H. SASAKI, "SYNTHESIS AND PHOTOPOLYMERIZATION OF SILICON-CONTAINING MULTIFUNCTIONAL OXETANE MONOMERS", JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE-PURE AND APPLIED CHEMISTRY, (1993) A30 (2 & 3), 173-187

J. V. CRIVELLO, H. SASAKI, "STRUCTURE AND REACTIVITY RELATIONSHIPS IN THE PHOTOINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION OF OXETANE MONOMERS", JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE-PURE AND APPLIED CHEMISTRY, (1993) A30 (2 & 3), 189-206